

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-027741

(43) Date of publication of application : 18.02.1983

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C08K 5/05
C08K 5/06
C08K 5/10
// C08G 63/68

(21)Application number : 56-125524

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1981

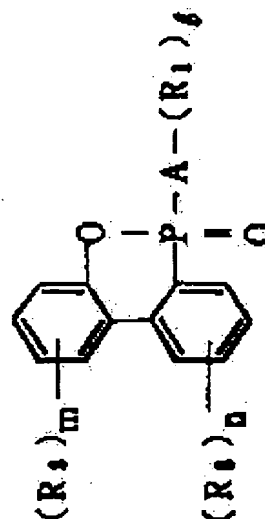
(72)Inventor : KODERA YOSHIICHI
MIZUMURA YUTAKA
MIYAKE HIDEO
FUKUOKA SHIGENORI

(54) WATER-BASED FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled resin that is composed of a polyester resin containing metallic sulfonate containing aromatic dicarboxylic acid and a phosphorus-containing compound as copolymerization components, a water-soluble organic compound and water, thus having fine-size particles which can form coatings with high flame retardancy, water and weathering resistance.

CONSTITUTION: The objective resin is composed of (A) a polyester resin in which the polycarboxylic component contains 0.5W10mol% of an aromatic dicarboxylic acid bearing sulfonate metal salt groups and a phosphorus compound is copolymerized by 500W40,000ppm as the amount of phosphorus element based on the resultant polymer, (B) a water-soluble organic compound boiling at 70W200° C such as aliphatic or alicyclic alcohol, ester or ketone and (C) water wherein the weight ratio of A/B/C is (5W70)/(2W50)/(2W93) and B/(B+C) is 0.02W0.66. An example of the phosphorus compound is the one of the formula (R1 is ester-forming group; R2; R3 are halogen, 1W10C hydrocarbon, R1; A is organic res



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—27741

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 67/02
C 08 K 5/05
5/06
5/10
// C 08 G 63/68

識別記号

庁内整理番号
6505—4 J
7342—4 J
7342—4 J
7342—4 J
7919—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 水性難燃ポリエステル樹脂

⑮ 特 願 昭56—125524

⑯ 出 願 昭56(1981)8月11日

⑰ 発 明 者 小寺宣一

京都市伏見区桃山毛利長門西町
62番地の2

⑱ 発 明 者 水村裕

滋賀県滋賀郡志賀町高城434番

地の17

⑲ 発 明 者 三宅英男

大津市あかね町17番13号

⑳ 発 明 者 福岡重紀

大津市本堅田町1300番地の1

㉑ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜2丁目2番8
号

明 細 書

1. 発明の名称

水性難燃ポリエステル樹脂

2. 特許請求の範囲

(A) スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸を全ポリカルボン酸成分に対し0.6～1.0モル含有し、かつ含リン化合物の少なくとも1種を生成ポリマーに対し、リン量として500～40,000 ppm 共重合してなるポリエステル樹脂と
(B) 沸点が70～200℃の水溶性有機化合物および(C) 水を含有し、かつ(A)、(B)および(C)が式(1)、(2)および(3)の配合比を満足することを特徴とする水性難燃ポリエステル樹脂。

式(1) : (A) + (B) + (C) = 100 (重量比)

式(2) : (A)/(B)/(C) = 5～70/2～50/20～80
(重量比)

式(3) : $0.02 \leq (B)/(B)+(C) \leq 0.6$ (重量比)

3. 発明の詳細な説明

本発明は水性ポリエステル樹脂に関する。

さらに詳しくは難燃性、耐水性および耐候性に優れた皮膜を形成し得る粒子径の微少な水性ポリエステル樹脂に関する。

従来から塗料、インキ、コーティング剤、接着剤および繊維製品や紙等の各種処理剤の分野で有機溶剤が多量に用いられてきているが、近年石油資源の節約および環境汚染防止の観点より有機溶剤の使用は非常に困難な状況となりつつある。そこで種々の方法、例えば1)ハイソリッドタイプ、2)非水系デイスパージョンタイプ、3)水系デイスパージョンタイプ、4)エマルジョンタイプ、5)無溶剤タイプ等が提案されすでに実施されているものも多い。これらの中でも水系デイスパージョンタイプはその取り扱い易さ故に最も汎用性があり、有望視されている。

一方、現在使用されている樹脂の多くは疎水性であり、これを如何に水に分散または水性化させるかが大きな課題である。さらに、一旦何らかの方法により、水に対する親和性を付与された樹脂から形成される皮膜に耐水性や耐候性を付与する

かも重要な課題である。これらの技術的解決はいかなる樹脂についても共通したものであり、ポリエステル樹脂も例外ではない。

すでにポリエステル樹脂を水に分散または水性化させる方法としては親水性の原料を共重合する方法、例えばスルホン酸金属塩基を含有する原料やポリアルキレングリコールまたは脂肪族ジカルボン酸等を単独または併せて共重合する方法等が知られている。しかしいずれの方法においても優れた水に対する溶解性または分散性を付与するためには多量の上記した親水性原料の使用を必要とし、得られた皮膚の耐水性や耐候性は非常に劣つたものとなる。

例えば特公昭47-40873号公報では、十分に水に消散させるためには全酸成分に対して8モル以上のスルホン酸金属塩基含有化合物と全グリコール成分に対して20モル以上のポリエチレングリコールの使用が必要であることが記載されている。かかるポリエステル樹脂の耐水性や耐候性が劣つたものであることは容易に想像できる。

基材との複合により難燃性が失われるというトラブルが発生する欠点を有する。また難燃性を付与する方法としては通常リン化合物を混合または共重合する方法が知られている。混合方法の場合は水分散液または水溶液からの分離や、密着性の低下等の欠点がある。共重合する方法の場合、密着性の低下等の欠点はないが、耐水性、耐候性に優れたものは未だなく、実用的に使用することができない。フィルム等の成形品においても同様な状況にある。

本発明者等は特に熱可塑性樹脂成形品に有効な耐水性、耐候性に優れた水性難燃ポリエステル樹脂を開発するべく鋭意研究の結果、本発明に到達した。すなわち本発明は(A)スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸を全ポリカルボン酸成分に対し0.5~10モル含有し、かつ含リン化合物の少なくとも1種を生成ポリマーに対し、リン量として500~40,000ppm共重合してなるポリエステル樹脂と(B)沸点が70~200℃の水溶性有機化合物および(C)水を含む。

すなわち、十分に水に消散し得るということは乾燥後形成される皮膚の耐水性が劣ることを意味する。この場合、皮膚が水と接すると密着性が低下するばかりでなく、色相の変化が起り、したがって塗料、インキ、コーティング剤、接着剤等の使用に耐えない。また多量のポリエチレングリコールの使用は耐水性ばかりでなく耐候性を著しく低下させてしまう。

一方多量の脂肪族ジカルボン酸の使用はポリエステル樹脂の機械的な特性を低下させることは衆知の通りである。

このような親水性の付与と耐水性と耐候性の付与という相矛盾する性能付与の問題を克服しなければその実用的なものとはならない。

さらに近年各種の用途において難燃性に対する要求が非常に強い。たとえば繊維製品においてはポリ塩化ビニル系繊維、モダクリル系繊維等の難燃性繊維が開発された。これらの難燃性繊維はそれ自身優れた難燃性を有するにもかかわらず、たとえば仕上剤、接着剤の選択を誤つたり、他の

(B)および(C)が式(1)、(2)および(3)の配合比を満足することを特徴とする水性難燃ポリエステル樹脂である。

$$\text{式(1): } (A) + (B) + (C) = 100 \text{ (重量比)}$$

$$\text{式(2): } (A)/(B)/(C) = 5 \sim 70/2 \sim 50/20 \sim 93 \text{ (重量比)}$$

$$\text{式(3): } 0.02 \leq (B)/(B)+(C) \leq 0.66 \text{ (重量比)}$$

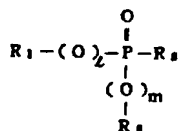
本発明の水性ポリエステル樹脂は(A)スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸および含リン化合物を共重合したポリエステル樹脂と(B)沸点が70℃~200℃の水溶性有機化合物と(C)水とを特定の割合にて配合することにより、親水性の付与と耐水性、耐候性の付与という相矛盾した性能を有し、かつ難燃性を付与した水性ポリエステル樹脂が得られる。また本発明の水性ポリエステル樹脂では粒子径1μ以下の安定なものが得られる。

本発明のポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分のうち0.5~10モルがスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸である。

スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸としてはスルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸等の金属塩をあげることができる。金属塩としてはLi, Na, K, Mg, Ca, Cu, Fe等の塩が挙げられる。特に好ましいものとしては5-ナトリウムスルホイソフタル酸である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸は全ポリカルボン酸成分に対して0.5～1.0モル多であり、好ましくは全ポリカルボン酸成分に対して1.0～7モル多の範囲である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸を全く使用しない場合はポリエステル樹脂の水に対する分散性は非常に悪い。該金属塩基含有芳香族ジカルボン酸の量が増加するに従って良好な分散性を示すようになる。しかしながら¹⁰モル多を越えると得られたポリエステル樹脂の水に対する分散性自体は良好であるが、これを塗布し乾燥した後得られる皮膚の耐水性は非常に劣つたものとなる。

～4の整数を表わす。)

一般式(II)：



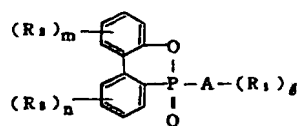
(式中、 ℓ , m は0または1であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、 $\ell = m = 0$ のとき、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の中の2種が2個のエステル形成性基を有するか、または1種が2個のエステル形成性基を有する。また $\ell + m = 1$ または2のとき、 R_3 が1個のエステル形成性基を有する。)

前記一般式(I)で示されるリン化合物の具体例としては、例えば10-(1,2-ジエトキシカルボニルエテル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフエナンスレン-10-オキシド、10-(2,3-ジカルボキシプロピル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフエナンスレン-10-オキシド、10-(2,

本発明に用いる含リン化合物はジカルボン酸とグリコールとを反応させてポリエステルを製造する際に用いられ、分子中に1つ以上のエステル形成性官能基を有するものである。上記のエステル形成性官能基とは-OR、-COOR(式中、Rは水素原子もしくは炭素原子数1～10の炭化水素基を表わす)で表わされる基を意味する。

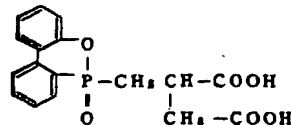
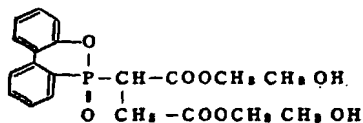
このような含リン化合物としては、下記一般式(I)で示される化合物、一般式(II)で示される化合物などがあげられる。

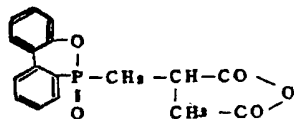
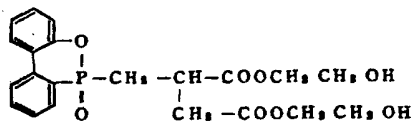
一般式(I)：



(式中、 R_1 は1個のエステル形成性官能基、 R_2 , R_3 は同じかまたは異なる基であつて、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基、 R_1 より選ばれ、Aは2個もしくは3個の有機残基を表わす。 ℓ は1または2、 m , n は0

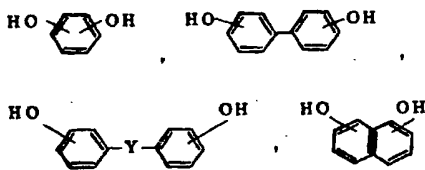
3-ジメトキシカルボニルプロピル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフエナンスレン-10-オキシド、10-ジメトキシカルボニルエテル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフエナンスレン-10-オキシド、10-(2-ジメトキシカルボニルプロピル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフエナンスレン-10-オキシドおよび下式で示される化合物などが挙げられる。





前記一般式(Ⅱ)で示されるリン化合物の具体例としては例えばメトキシカルボニルメチルホスホン酸ジメチル、エトキシカルボニルメチルホスホン酸ジエチル、2-エトキシカルボニルエチルホスホン酸ジエチル、2-メトキシカルボニルエチルホスホン酸ジメチル、2-エトキシカルボニルエチルホスホン酸ジブロムエチル、2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルホスホン酸ジメチル、2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルホスホン酸ジエチル、2-エトキシカルボニルエチルホスホン酸ジフェニル、3-エ

記式で示される化合物の1種以上をジオール成分とするポリアリールホスホネートを用いることができる。



(式中、Yは炭素原子数1~6のアルキリデン基、シクロアルキリデン基又はスルホニル基を示す。)

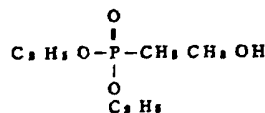
含リン化合物の使用量は得られるポリエステル樹脂に対しリン量として500~40,000 ppmに相当する量である。リン量が500 ppm未満では難燃性が十分でない。40,000 ppmを超えると得られる水性ポリエステル樹脂の加水分解が起り貯蔵安定性が劣つたものとなり好ましくない。

本発明のポリエステル樹脂に用いられるその他のポリカルボン酸としてはスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸40~99モル%

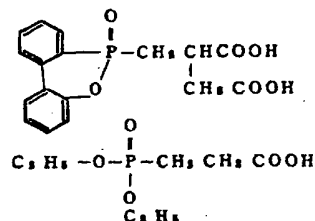
特開昭58-27741(4)

トキシカルボニルプロピルホスホン酸ジエチル、4-エトキシカルボニルブチルホスホン酸ジエチル、2-ヒドロキシエチルホスホン酸ジエチル、4-メトキシカルボニルフェニルホスホン酸ジメチルなどが挙げられる。

下配式で示される化合物も用いられる。



特に好ましい化合物は



またはそのエステル形成性誘導体である。

含リン化合物としては、上記化合物のほか下

(対全ポリカルボン酸成分)、脂肪族または脂環族ジカルボン酸40~99モル%(対全ポリカルボン酸成分)であることが好ましい。

スルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。これらのスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸はポリカルボン酸成分の40~99モル%であることが必要である。40モル%未満の場合にはポリエステル樹脂の機械的強度および耐熱性が劣り、好ましくない。99モル%を超えるとポリエステル樹脂が系に分散しなくなるばかりでなく難燃性も非常に劣つたものになる。

脂肪族または脂環族ジカルボン酸としては例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等を挙げることができる。脂肪族または脂

環族ジカルボン酸はポリカルボン酸成分の49～0モル多である。49モル多を越えると、耐水性、強度が低下し、粘着性が失われる。さらにp-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸あるいはヒドロキシビバリン酸、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等を必要により使用することができる。また必要により、トリメリツト酸、ピロメリツト酸等の3官能以上のポリカルボン酸を全ポリカルボン酸成分に対して10モル多以下であれば使用することができる。

本発明のポリエステル樹脂はポリオール成分が炭素数2～8の脂肪族グリコールまたは／および炭素数6～12の脂環族グリコールからなる。

炭素数2～8の脂肪族グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンテルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等を挙げることができる。炭素数6～12の脂環族グリコールとしては1,4-シクロヘキサジ

メタノール等を挙げることができる。炭素数2～8の脂肪族グリコールまたは／および炭素数6～12の脂環族グリコールは全ポリオール成分に対して90～100モル多である。また必要によりトリメタロールプロパン、トリメタロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能以上のポリオールが全ポリオール成分に対して5モル多以下であつてもよい。

さらにポリアルキレングリコール、特に分子量500以上のポリエチレングリコールは必要により全ポリオール成分に対して15重量多以下であれば使用してもよい。さらに望ましくは5重量多以下である。ポリアルキレングリコール、特にポリエチレングリコールが10モル多を越えるとポリエステル樹脂の耐水性および耐候性を極端に低下させる。

本発明のポリエステル樹脂は公知の任意の方法によつて製造されることができる。また、このようにして得られたポリエステル樹脂は熔融状態または後述する水溶性有機化合物との溶液状態でア

ミノ樹脂、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などと混合することもできる。あるいはこれらの化合物と一部反応させることもでき、得られた部分反応生成物は同様に水性ポリエステル樹脂の原料として供されることも可能である。

本発明に用いられる水溶性有機化合物はポリエステル樹脂の意圖的に低められた水に対する親和性を高め、水に対する分散性を補助する目的で使用されるものである。すなわち、本発明のポリエステル樹脂と少量の水溶性有機化合物および水との三者が共存した状態でのみ良好な水分散体が得られるのである。

本発明に用いられる水溶性有機化合物は20℃で1%の水に対する溶解度が20%以上の有機化合物であり、具体的には脂肪族および脂環族のアルコール、エーテル、エステル、およびケトン化合物等が挙げられる。具体的には例えばエタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等の一価アルコール類、エタ

レングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ、tert-ブチルセロソルブ、3-メチル-3-メトキシブタノール、n-ブチルセロソルブアセテート等のグリコール誘導体、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、イソボロン等のケトン類などである。特に好ましいのはn-ブチルセロソルブ、tert-ブチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロパノール等である。これらの水溶性有機化合物は単独または2種以上を併用することができる。これらの水溶性有機化合物の沸点は60～200℃の範囲にあることが必要である。沸点が60℃に達しない場合はポリエステル樹脂をこの有機化合物に混合または溶解させるに十分な温度を保つことが困難である。さらに沸点が200℃を越えると得られた水性ポリエステル樹脂を塗布した後、速い乾燥

(重量比)

$$\text{式 3) } 0.02 \leq B/B+C \leq 0.66 \text{ (重量比)}$$

水性ポリエステル樹脂に含まれる(A)ポリエステル樹脂の配合比が5重量多に達しない場合または70重量多を越える場合は水分分散体の粘度が低くまたは高くなり過ぎ好ましくない。水分分散体に含まれる(B)の水溶性有機化合物の配合比が2重量多に満たない場合は分散性が劣り、粒子径1 μ 以下の安定な水性ポリエステル樹脂が得られにくく、50重量多を越えると乾燥性が低下することがあり好ましくない。特に好ましくは(B)水溶性有機化合物の配合比は30重量多以下である。

本発明の水性ポリエステル樹脂はそのままで使用されるが、さらに架橋剤であるアミノ樹脂、エポキシ化合物およびイソシアネート化合物の群より選ばれた1種以上の化合物を配合して使用することができる。

アミノ樹脂としては例えば尿素、メラミン、ベンゾグアナミン等のホルムアルデヒド付加物、さらに炭素数が1~8のアルコールによるアルキル

性を得られない。また水溶性化合物としてアミド系あるいはスルホン酸エステル系化合物を用いた場合は乾燥性が劣ると同時に水性ポリエステル樹脂の貯蔵安定性が劣つたものとなつてしまう。

本発明における水性ポリエステル樹脂は(A)ポリエステル樹脂と(B)水溶性有機化合物とを50~200℃であらかじめ混合し、これに(C)水を加えるかあるいは(A)と(B)との混合物を水に加え40~120℃で攪拌することにより製造される。あるいは(C)水と(B)水溶性有機化合物との混合溶液中へ(A)ポリエステル樹脂を添加し、40~100℃で攪拌して分散させる方法によつても製造される。

いずれの方法においても(A)ポリエステル樹脂、(B)水溶性有機化合物および(C)水の配合比は水性ポリエステル樹脂の性能を保持するうえで重要な要素であり、式1)、2)および3)の配合比を満すことが必要である。

$$\text{式 1) } A+B+C=100 \text{ (重量比)}$$

$$\text{式 2) } A/B/C=5\sim70/2\sim50/20/93$$

化合物をあげることができる。また必要によりホルマリンの併用により好ましい効果をあげることもできる。

エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸グリシジルエステルエーテル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリ

シジルイソシアヌレート、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルジメチルヒダントイン、ジグリシジエチレン尿素、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールエタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

さらにイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族、芳香脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、イソホロンジイソ

シアネートの3量体などのイソシアネート化合物、あるいはこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエタレングリコール、プロピレングリコール、トリメタロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エタレングジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物又は各種ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリアミド類等の高分子活性水素化合物などをして反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物等が挙げられる。

イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであつてもよい。イソシアネートブロック化剤としては、たとえばフェノール、チオフエノール、メチルチオフエノール、エチルフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブ

タノール等のアルコール類、エタレントロルヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノール等のハロゲン置換アルコール類、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ブタンチオール等の第3級アルコール類、 α -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタム等のラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル等の活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類、重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法により付加反応させて得られる。

これらの架橋剤には硬化剤、あるいは促進剤を併用することもできる。架橋剤の配合方法としてはあらかじめポリエステル樹脂に混合する方法あるいは水性ポリエステル樹脂の製造過程または製造後に混合する方法等があり、架橋剤の種類によ

り任意に選択することができる。

本発明の水性ポリエステル樹脂は繊維製品、フィルム等の成形品、紙等の処理剤および接着剤、インキ、塗料、コーティング剤等の分野に使用され、従来になく優れた耐水性、耐候性、難燃性を発揮するものである。特にポリエステル、ポリアミドのような熱溶解性繊維、フィルム効果的である。本発明の水性ポリエステル樹脂には顔料、染料、各種添加剤等配合することができる。

以下実施例によつて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。

種々の特性の評価は下記の方法に従つた。

- 1) 粒子径 グラインドメーターおよび光学顕微鏡により測定した。
- 2) 粘度 25℃においてB型粘度計により測定した。
- 3) 密着性 ASTM-3359に準拠した。
- 4) 塗膜表面の粘着性

指触により判定した。

- 5) 耐水性 JIS5400に準拠した。
- 6) 耐蝕性 サンシヤインウエザオメーター(アトラス社製)を用い300時間照射後の密着性を測定した。
- 7) 難燃性 JIS L1091-1977.6.4.D法(コイル法)により評価し、炭化回数で表示した。
- 8) 硬さ カンテレーバ法により測定した。
- 9) 耐洗濯性 家庭洗剤1g/lで40℃、10分間洗濯、10分間水洗後、脱水、プレス乾燥5回後の洗濯前に対する硬さ保持率。

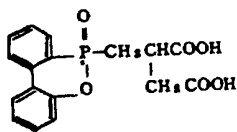
製造例

テレフタル酸ジメチル88.3部、イソフタル酸ジメチル77.6部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル7.4部、エタレングリコール95.5部、ネオペンテルグリコール31.5部、酢酸亜鉛0.1部、酢酸ナトリウム0.03部を反応容器に入れ、理論量のメタノールが流出するまでエ

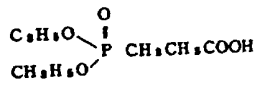
エステル交換反応を行った後、下記構造の含リン化合物(1) 41.5部を加えた。これらの反応混合物を265℃にて減圧下重合反応を行い、ポリエステル樹脂(A-1)を得た。得られたポリエステル樹脂は分子量15,000、リン含量16,000ppmであつた。

さらに第1表に示した原料を用いる以外は全く同様にしてポリエステル樹脂(A-2)～(A-9)を得た。それらの特性値は第1表に示した通りであつた。

含リン化合物(1)



含リン化合物(2)



以下余白

表 1

組成成分(モル%)	本発明のポリエステル樹脂					比較ポリエステル樹脂				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	
テレフタル酸	45.5	50	50	55.5	28	—	50	50	47	
イソフタル酸	40	44.5	44.5	—	27.5	58	47	47.5	40	
5-ナトリウムサルファイト	2.5	2.5	2.5	20	1.5	12	—	2.5	10	
アジピン酸	—	—	—	40	40	—	—	—	—	
含リン化合物(1)	12	—	30	30	2	—	30	0.2	30	
含リン化合物(2)	—	30	—	—	—	—	—	—	—	
エチレンジアミン	60	55	50	50	50	—	58	40	95	
ブチレンジアミン	—	—	—	50	—	—	—	—	—	
ネオペンタンテトラミン	40	45	—	—	50	—	—	44	60	
ジエチレンジアミン	—	—	50	—	—	100	—	—	—	
ポリエチレンテレフタレート(平均分子量5000)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
分子重	15000	15800	13800	20000	18000	20100	15000	17800	22100	
リン含量(#1)	15000	4500	4200	4500	3200	—	4600	390	2400	
リン含量(#2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

(#1) 分子重量測定(日立製)所法、1.15秒)を用いて測定した。
(#2) 元素分析(電子顕微鏡工法、ダイナフラックス)により測定した。

実施例 1.

ポリエステル樹脂(A-1) 300部とn-ブチルセロソルブ140部とを容器中に仕込み、130℃～150℃で約3時間攪拌し、均一で粘質な溶融液を得た後、激しく攪拌しながら水560部を徐々に添加し、約1時間後に均一で淡青白色の水溶性ポリエステル樹脂(B-1)を得た。

得られた水溶性ポリエステル樹脂の粒子径は1μ以下であつた。この水溶性ポリエステル樹脂を-5℃で20日間放置したが、外観変化は全く見られず、一方粘度変化もなくきわめてすぐれた貯蔵安定性を示した。

得られた水溶性ポリエステル樹脂を厚さ125μのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、バークスター-φ20を用いて図型膜厚が10μになるように塗布した後、100℃で20分間乾燥した。得られた皮膚の密着性は非常に良好であり、水に浸漬した場合の白化もなく、すぐれた耐水性、耐候性を示した。

実施例 2～5

第2表に示した配合で、実施例1と同じ方法により水性ポリエステル樹脂(B-2)～(B-5)を得た。得られた水性ポリエステル樹脂の性能は第3表に示した。

さらに水性ポリエステル樹脂(B-2)～(B-5)を用い実施例1と同様にして厚さ125μのポリエチレンテレフタレートフィルム上に皮膚を形成した。得られた皮膚の性能を第4表に示した。

比較例 1～5

第2表に示した配合比で実施例1と同様にして水性ポリエステル樹脂(B-6)～(B-9)を得た。得られた水性ポリエステル樹脂の性能は第3表に示した。

さらに水性ポリエステル樹脂(B-6)、(B-8)、(B-9)を実施例1と同様にして厚さ125μのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、皮膚を形成した。それらの皮膚の性能を第4表に示した。

第 2 表

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
水性ポリエステル樹脂	B-1	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	B-6	B-7	B-8	B-9
ポリエステル樹脂 (部)	300	300	300	300	300	200	200	300	300	300	300	100
アブサラムソルブ (部)	140	140	140	140	140	80	80	150	140	140	140	100
エタラモソルブ (部)	-	-	-	-	-	40	40	-	-	-	-	-
水	500	500	500	500	500	700	700	550	550	550	550	900

第 3 表

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
水性ポリエステル樹脂	B-1	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	B-6	B-7	B-8	B-9
ポリエステル樹脂 (部)	300	300	300	300	300	200	200	300	300	300	300	100
アブサラムソルブ (部)	140	140	140	140	140	80	80	150	140	140	140	100
エタラモソルブ (部)	-	-	-	-	-	40	40	-	-	-	-	-
水	500	500	500	500	500	700	700	550	550	550	550	900

(B) O: 分散性良好 (黄白色水性ポリエステル樹脂)

△: 分散性不良 (白濁するが分散性が大きい)

×: 全く分散せず (分離)

(M) 25℃で24時間経過後評価した。

第 4 表

実 施 例	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
水性ポリエステル樹脂	B-1	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	B-6	B-7	B-8	B-9
ポリエステル樹脂 (部)	300	300	300	300	300	200	200	300	300	300	300	100
アブサラムソルブ (部)	140	140	140	140	140	80	80	150	140	140	140	100
エタラモソルブ (部)	-	-	-	-	-	40	40	-	-	-	-	-
水	500	500	500	500	500	700	700	550	550	550	550	900

(B1) 浸漬液表面の水を拭き取り評価した。

(B2) テンタインワンエタラモソルブより原料テストを実施した。

実施例 6

水性ポリエステル樹脂 (B-1) を 10 重量部になるように水で希釈し、これを用いてポリエーレンテラフタレートフィラメントよりなるレースカーテンにバッドし、80% 絞り率で絞液後、乾燥、熱処理 (160℃で、2 分間) したところ膜のある硬目風合でかつ難燃性の良好なレースカーテンが得られた。得られた加工レースカーテンは洗濯テスト後も良好な特性を保持していた。

比較例 5

水性ポリエステル樹脂 (B-1) のかわりに水性ポリエステル樹脂 (B-6) を用いる以外は実施例 6 と全く同様にして加工レースカーテンを得た。得られた加工レースカーテンの特性を第 5 表に示した。

以下余白

第 5 表

加工レースカーテン ^(*) の性能	実施例 6	比較例 5
耐 燃 性 (コイル法、試験) [■]	3.0	1.2
硬 度 (縦方向、cm)	1.2	2.0
耐 洗 滌 性 (硬さ保持率、%)	8.5	2.5
水性ポリエステル樹脂	(B-1)	(B-6)

(*) ポリエステルファイラメントよりなるレースカーテン
■ n = 5 の平均値で示した。

実施例 7 ~ 10

水性ポリエステル樹脂 (B-1) のかわりに水性ポリエステル樹脂 (B-2) ~ (B-5) およびポリエチレンテレフタレートフィラメントよりなるレースカーテンのかわりに、ハイム (東洋紡績製、難燃改質ポリエステル繊維) レースカーテンを用いる以外は実施例 6 と同様にして加工レースカーテンを得た。得られた加工レースカーテン

特開昭 58-27741(10)

の特性は第 6 表に示した通りである。

比較例 6 ~ 8

水性ポリエステル樹脂 (B-2) のかわりに水性ポリエステル樹脂 (B-6)、(B-8)、(B-9) を用いる以外は実施例 7 と同様にして加工レースカーテンを得た。得られた各々の加工レースカーテンの特性は第 6 表に示した通りである。

第 6 表

加工レースカーテン ^(*) の性能	実 施 例				比 較 例		
	7	8	9	10	6	7	8
水性ポリエステル樹脂	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)	(B-6)	(B-8)	(B-9)
耐 燃 性 (コイル法、試験) [■]	4.0	4.0	3.8	3.5	2.5	2.6	3.3
硬 度 (縦方向、cm)	1.1	1.0	7.5	7.0	7.6	10.5	6.8
耐 洗 滌 性 (硬さ保持率、%)	7.8	8.7	7.4	7.6	2.0	8.4	1.4

(*) ハイムレースカーテン (東洋紡績製、難燃改質ポリエステル繊維)
■ n = 5 の平均値で示した。

特許出願人 東洋紡績株式会社